

8

# 優先権主張

特許庁長官

昭和50年9月7日  
(1974.9.7)  
(1974.9.7)

特許願 (C)

昭和50年9月7日

特許庁長官 吉田 英 郎

1. 発明の名称

嫌気硬化性接着剤およびシーリング剤

2. 発明者

ドイツ連邦共和国、デウスセルドルフ・グレンスハイム、オットー・カール・グレンスハイム

氏名

(ほか2名)

3. 特許出願人

ドイツ連邦共和国デウスセルドルフ・グレンスハイム、オットー・カール・グレンスハイム

名称(氏名)

同 氏 代表者

代表者

4. 代理人

東京都港区芝西久保町15番地(後の門前町)

電話 03 (502) 1476 (代表)

氏名

氏名

## 明 細 書

1. 発明の名称 嫌気硬化性接着剤およびシーリング剤

2. 特許請求の範囲

有機過カルボン酸を含有することを特徴とする、(メタ)-アクリルエステルおよび有機過酸化物、特にヒドロペルオキシドならびに通常の補助剤を基質とした嫌気硬化性接着剤およびシーリング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は(メタ)アクリル酸エステルおよび有機過酸化物、特にヒドロペルオキシドを基質とした、酸素の排除のもとに硬化を促進される系に關し、これらは嫌気性接着剤、シーリング剤その他類似物として知られている。それらは上記の目的に添綴を含まない形態で使用されるのが好ましい。

これらの系は必須的な成分として1個または多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、単量体またはオリゴマーおよび過酸化物また

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 51 125140

② 公開日 昭51. (1976) 11. 1

③ 特願昭 50 - 105038

④ 出願日 昭50. (1975) 9. 1

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6023 48 6970 48  
7102 48 7455 45  
7202 48 7206 47  
6023 48 7342 45

⑤ 日本分類

24B1C14  
25(1)C142.12  
25(1)A273  
25(1)A272  
26(1)C162.1  
25(1)F8  
26(1)A273  
24B7B5/5

⑥ Int. Cl.

C09T 3.14  
C08L 33.04  
C08K 5.42  
C09K 3.10.1  
C08F 22.0.10

はヒドロペルオキシドを含有する。酸素の不在で十分に迅速な硬化を行なわせるために、これらの系に促進剤を添加する。この目的で、例えばアミン、特に第三級アミン、カルボン酸ヒドラジッド、N, N-ジアルキルヒドラジンまたはカルボン酸スルフィミドが知られている。しかしながら、これらの促進剤の多くは貯蔵中に接着剤の過早重合を起させ、従つて使用に堪えなくしてしまふ。

本発明の課題は、この種の接着剤ないしはシーリング剤の少量の酸素の存在下における過早重合を阻止し、しかも同時に嫌気性の条件下に使用する場合に硬化速度に悪影響を与えないような化合物を見出すことであつた。

本発明に従えば、(メタ)-アクリルエステルを基質とした嫌気硬化性接着剤およびシーリング組成物は、有機過カルボン酸を含有する。その添加量は、(メタ)-アクリルエステルに關して0.01ないし10重量%、特に0.1ないし5重量%とすべきである。この量は特にそれ

BEST AVAILABLE COPY

特開第51 125140 号

これらの促進剤のような他の補助剤に依存して変動する。本発明による過酸は、(メタ)-アクリレートを経過とした嫌気硬化性接着剤およびシーリング剤の過早重合を防ぎ、従つて貯蔵安定性のすぐれた生成物の製造を可能にする。しかしながら、それらは同時になお使用時における硬化時間を実質的に短縮するという有利な性質を示す。すなわちこれらの過酸は、二重機能を有する。

過酸としては、場合によつては置換されていてもよい脂肪族ならびに芳香族過酸が適当である。例えば過安息香酸または過フタル酸が挙げられよう。脂肪族過酸のうちでは、アルキル基中に2ないし8個の炭素原子を有するモノ過カルボン酸が好ましい。実際上の考慮から過酢酸が好ましく、これは好ましくは氷酢酸中の溶液として使用される。

(メタ)-アクリルエステルよりなる嫌気性系は、ずつと以前から知られている。この型の系は、例えば、エチレングリコール、ジエチレ

ングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタジオール、ジ-、トリ-、またはテトラプロピレングリコールのような多価アルコールの(メタ)-アクリル酸エステル、または二重化または重合化されたシクロペンタジエンまたはテトラヒドロフルフルアルアルコールまたはシクロペンタノールまたはシクロヘキサノールの(メタ)-アクリル酸エステルから構成されている。嫌気硬化性接着剤のもう1つの群は、多価フェノールのグリシジルエーテルとアクリル酸またはメタアクリル酸との反応生成物である。

嫌気硬化性系のもう1つの必須成分は、過酸化物助触媒である。この場合、第一に、3ないし18個の炭素原子の鎖長を有する炭化水素から誘導されたヒドロペルオキシドが重要である。例えばクメンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒド

ロペルオキシドが適当である。更に、約80ないし140°Cの温度において10時間の半減期を有するような過酸化物が適当である。この場合、下記のものゝ考慮される：第三ブチルベンゾエート、ジ第三ブチル-ジペルオキシフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス-(第三ブチルペルオキシ)-ヘキサシ、ビス-(1-ヒドロキシ-シクロヘキシル)-ペルオキシド、第三ブチル-ペルオキシアセテート、2,5-ジメチルヘキサシ-2,5-ジ-(ペルオキシベンゾエート)、第三ブチルペルオキシ-イソプロピルカルボネート、ロ-ブチル-4,4-ビス-(第三ブチルペルオキシ)-バレレート、2,2-ビス-(第三ブチルペルオキシ)-ブタンおよびジ-第三ブチルペルオキシド。

過酸化物は全混合物に関して0.1ないし20%、特に1.0ないし10%の量で存在すべきである。それらは大抵、粘性の溶液またはペーストとして、すなわち経ジメチルフタレートまたはクメンまたは類似物のような不活性物質の

比較的少量と一緒に使用される。

本発明の好ましい実施態様によれば、本発明による添加物と共に、有機アミンまたはヒドラジッドまたはスルフィミドが促進剤として使用される。この場合には、これらの系は迅速な硬化時間に関して最良の性質を示す。アミンの例としては、N,N-ジメチル-ロートルイジン、N,N-ジメチル-D-ロートルイジンおよびトリ-ロ-ブチルアミンが挙げられよう。ヒドラジッドとしては、エチル-および第三ブチルエステルのようなモノ炭酸エステルのヒドラジッドまたは酢酸および安息香酸のヒドラジッドが適当である。スルフィミドのうちでは、安息香酸スルフィミドが好ましい。上記の化合物は0.1ないし25重量%までの比較的少量のみを使用すべきである。

最後に、本発明による接着剤およびシーリング剤には、シクナー、軟化剤、無機充填剤および着色剤もまた添加することができる。シクナーとしては、ポリメチルメタクリレート、

特開昭51-125140(3)

ポリエチルアクリレート、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、合成ゴムおよび類似物のような複合体化合物が適当である。充填剤としては、例えば微細に分散された二酸化ケイ素、ケイ酸塩、ペントナイト、炭酸カルシウム、二酸化チタンが適当である。

本発明による嫌気性接着剤およびシーリング剤は、部分的にのみ満たした、ガラス、ポリエチレンその他類似物よりなるビンの中で数ヶ月間も変化せずに貯蔵されうる。重合を防ぐためには、比較的小さい酸素分圧で十分である。他の場合と同様に、この場合においても、波長の短かい光を排除するために、ビンを着色するのが有利であることが立証された。それによつて安定性は好影響を受ける。

本発明の嫌気硬化性接着剤は、多種多様な材質の金属板または金属部材の接着に、またはねじ等の固定に、管接合部のシールに、その他類似の用途に工業的に使用される。本発明による組合せによつて、比較的不活性の金属表面の場

合においても、追加的な促進剤を適用する必要はない。もちろん、それ自体公知の助剤により、例えば僅かに加熱することにより、硬化を促進することは可能である。

本発明による嫌気性接着剤を使用する場合には、一般に、数分後にすでにいわゆる堅固な接合が達成される。實際上取扱うことのできる真正の強度、すなわちねじ結合を解放するための少くとも50 kpmのトルクが得られるのに要する時間は、約10ないし30分間であることは注目すべきことである。

最後に、過酸はおそらく混合物中に存在する第三級アミンと部分的に反応して、対応するアミンオキシドを生成することも注目される。アミンオキシドはなるほど一定の安定作用を有するけれども、第三級アミンと過酸との添加の場合にそうであるように硬化時間をそれほど著しく短縮することはできなかった。

例1ないし16

200 ppmのヒドロキノンを含む工業用

表1

例	促進剤	過酢酸
1	0.25g 過酢酸ヒドラジッド	1.1g
2	1.1g	1.1g
3	0.55g	1.1g
4	0.10g	1.1g
5	2.2g	0.55g
6	2.2g	0.25g
7	1.1g 炭酸のエチルエステル	1.1g
8	1.1g カルバジッド	0.55g
9	1.1g 炭酸の第三ブチルエステル	1.1g
10	0.25g カルバジッド	0.55g
11	1.1g 安息香酸ヒドラジッド	1.1g
12	1.1g	0.55g
13	1.1g 安息香酸スルフィミド	0.5g
14	0.5g	0.25g
15*	1.1g 炭酸のエチルエステル カルバジッド	0.55g
16	--	0.25g

\* ジメチルトルイジンを含まず

ポリエチレングリコールジメタクリレート(分子重約330)100g宛を、促進剤、N, N-ジメチル- $\rho$ -トルイジン1.1gおよび市販の70%クメンヒドロペルオキシド5.5gと記載の順序に混合した。最後に過酢酸を添加した。次の表1において最初の欄には例の通し番号が記載されている。以下の欄に促進剤および40%過酢酸(氷酢酸中)の添加量が記されている。

特開 51-125140(4)

例 1 ないし 16 の組成物を以下の項目について試験した：

- (A) 堅牢度  
 (B) 50 k<sub>pm</sub> のトルクに達するまで経過した時間  
 (C) 24 時間後の堅牢度  
 (D) 80℃における安定性

## A) 堅牢度試験

堅牢度試験の場合には、嫌気硬化性組成物の数滴を脱脂したボルトのねじ山 (M10 × 3.0 DIN 933 - B.8) の上に塗布し、次いでそれに合つたナットを締める。ナットが何時手で最早や締付けることができなくなつたかを確かめるために、時々ナットをボルトに少しづつ締付ける。この時点に達するまでの時間を堅牢度の値として次の第 2 表の第 2 欄に示す。

B) 少なくとも 50 k<sub>pm</sub> のトルクに達するまでの時間

堅牢度試験を脱脂したボルト (M10 × 3.0 DIN 933 - B.8) およびナットで実

つた。堅牢度、50 k<sub>pm</sub> の堅牢度の時点および 24 時間後の堅牢度に関する値は不変であつた。促進された熟成の試験は除外された。何となればこの試験はこれらの生成物が一般に室温において 1 年以上変化せずに保つことができるからである。

第 2 表

例	堅 牢 度	50 k <sub>pm</sub>	24 時間後の堅牢度
	分	トルク 分	k <sub>pm</sub>
1	5	1.5	160
2	5	1.5	160
3	5	1.0	140
4	7	1.5	100
5	5	1.5	120
6	5	3.0	100
7	2	1.5	120
8	2	1.5	120
9	5	1.5	150
10	3	2.0	130
11	7	3.0	140
12	7	4.5	140
13	8	2.0	140
14	5	2.0	140
15	10	4.0	110
16	10	4.5	90

施した。数滴の接着剤を施したボルトに対応するナットを嵌合させた後、数分間の間隔を置いてトルクレンチで接着結合の解除に要する回転力を測定する。50 k<sub>pm</sub> またはそれ以上のトルクが見出されるまでの時間を堅牢度の値とする。5 回の測定の平均値を第 2 表の第 3 欄に示す。

## C) 24 時間後の堅牢度

接着したボルトとナットに室温において 24 時間の貯蔵後に、接着を解除するのに要するトルクをトルクレンチを用いて k<sub>pm</sub> 単位で測定した。これを第 2 表の第 4 欄に示す。

## D) 安定性

安定性試験の場合には、長さ 10 cm、幅 10 mm の試験管に例 1 ないし 12 による混合物で 9/10 まで満たし、80℃に保たれた浴の中に吊した。吊し始めてから最初のゲルの形成までの時間を測定した。すべての試料は 1 時間後にまだゲルを含んでいなか

本発明は特許請求の範囲の記載を発明の発旨とするものであるか、その実施の態様として下記の事項を包含する。

- (1) (メタ)-アクリルエステルに関して 0.01 ないし 10 重量%、特に 0.1 ないし 5 重量%の量で有機過酸を含有する、特許請求の範囲による嫌気硬化性接着剤およびシーリング剤。
- (2) アルキル基中に 2 ないし 8 個の炭素原子を有する脂肪族過カルボン酸、特に脂肪族モノ過カルボン酸を含有する、特許請求の範囲および上記 (1) による、嫌気硬化性接着剤およびシーリング剤。
- (3) 酢酸中に溶解された過酢酸を含有する、特許請求の範囲および上記 (1) - (2) による、嫌気硬化性接着剤およびシーリング剤。

代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史

## 5. 添附書類の目録

明 細 書 1 通

~~図 面 1 通~~ 1 行図面

委 任 状 1 通

優先権証明書 1 通

願 書 副 本 1 通

## 6. 前記以外の発明者、代理人

## (1) 発明者

住 所 ドイツ連邦共和国、デュッセルドルフ・ホルトハウ  
ゼン、アム・ネットチエスフェルト、30

氏 名 ヨアヒム・カリンケ

住 所 ドイツ連邦共和国、メンハイム・ヒットドルフ、  
コッケルスベルク、14

氏 名 ユーリゲン・カイル

## (2) 代理人

住 所 東京都港区芝西久保明府町15番地（虎の門電気ビル）  
電話 03 (502) 1476（代表）

氏 名 弁護士（6955）江 崎 光